

102(c)  
14, 8-12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-166478

(P2001-166478A)

(43) 公開日 平成13年6月22日 (2001.6.22)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 L 25/18		C 0 8 L 25/18	4 J 0 0 2
33/06		33/06	
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平11-344910

(22) 出願日 平成11年12月3日 (1999.12.3)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 西村 幸生

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者 小林 英一

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(74) 代理人 100080609

弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

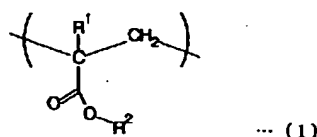
(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 露光後の加熱処理までの引き置き時間 (P E D) により、レジストパターンが線幅の変化を生じたり T 型形状になったりすることがなく、且つ基板からの反射による定在波の影響も無く、超微細なパターンサイズにおいても適用可能となる優れた化学増幅型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 下記式 (1)

【化1】

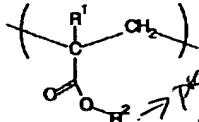


ここで、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基でありそしてR<sup>2</sup>は3級炭素原子を有し且つ酸脱離性である炭素数11以上の脂環式アルキル基である、で表される繰返し単位およびヒドロキスチレン類に由来する繰返し単位を含有してなる共重合体並びに (B) 感放射線性酸発生剤を含有する感放射線性樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

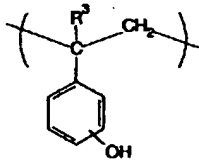
【請求項1】 (A) 下記式(1)

【化1】



ここで、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基でありそしてR<sup>2</sup>は3級炭素原子を有し且つ酸脱離性である炭素数11以上の脂環式アルキル基である、で表される繰返し単位お

【化2】



ここでR<sup>3</sup>は水素原子またはメチル基である、で表される繰返し単位を含有してなる共重合体並びに(B)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感放射線性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、特にKrFおよびArFエキシマレーザ等に代表される遠紫外線のほか、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線の如き各種の放射線を用いる微細加工に有用な感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】KrFエキシマレーザ等の遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線に適したレジストとして、放射線の照射(以下、「露光」という。)により酸を発生する感放射線性酸発生剤を使用し、その酸の触媒作用によりレジストの感度を向上させた「化学増幅型レジスト」が提案されている。従来、このような化学増幅型レジストに特有の問題として、露光から露光後の加熱処理までの引き置き時間(以下、「PED」という。)により、レジストパターンの線幅が変化したりあるいはT型形状になったりするなどの点が指摘されていたが、近年に至り、ヒドロキシスチレン系繰返し単位、(メタ)アクリル酸 $\alpha$ -ブチルからなる繰返し単位および露光後のアルカリ現像液に対する重合体の溶解性を低下させる繰返し単位からなる重合体を用いた化学増幅型感放射線性樹脂組成物(特開平7-209868号公報参照)を始めとして、デバイス製造への適用に耐え得る化学増幅型レジストが種々提案されてきた。しかしながら、現在のデバイスの微細化に伴い

化学増幅型レジストにおいて一般的に使用されている脱保護基( $\alpha$ -ブチル保護基等)では十分なコントラストを発現することができず、今以上に微細なパターンサイズのデバイス製造に適用することが困難となってきた。

【0003】

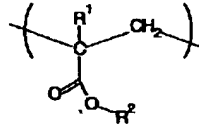
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来技術における前記状況に鑑み、PEDによりレジストパターンが線幅の変化を生じたりT型形状になったりすることがなく、且つ基板からの反射による定在波の影響も無く、超微細なパターンサイズにおいても適用可能となる優れた化学増幅型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、KrFおよびArFエキシマレーザ等の遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線の如き各種の放射線に対して、高感度(低露光エネルギー量)であり、かつ解像性能に優れた感放射線性樹脂組成物を提供することにある。本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになろう。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、(A)下記式(1)

【0005】

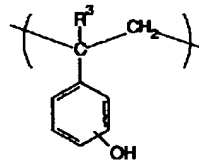
【化3】



【0006】ここで、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基でありそしてR<sup>2</sup>は3級炭素原子を有し且つ酸脱離性である炭素数11以上の脂環式アルキル基である、で表される繰返し単位および下記式(2)

【0007】

【化4】



ここでR<sup>3</sup>は水素原子またはメチル基である、

【0008】で表される繰返し単位を含有してなる共重合体並びに(B)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物によって達成される。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。

(A) 共重合体

本発明における(A)成分は、前記繰返し単位(1)および前記繰返し単位(2)を含有する共重合体(以下、「(A)共重合体」という。)からなる。繰返し単位(1)を表す式(1)において、R<sup>2</sup>の3級炭素原子

See Column 11  
16 for examples (2)

1

10

20

30

40

50

を有し且つ酸脱離性である炭素数11以上の脂環式アルキル基としては、例えば、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基、2-n-プロピル-2-アダマンチル基、2-イソプロピル-2-アダマンチル基、2-メチル-2-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデシル基、2-エチル-2-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデシル基等を挙げることができる。中でも2-アルキル-2-アダマンチル基が好ましい。

【0010】R<sup>2</sup>としては、特に、2-メチル-2-アダマンチル基が好ましい。上記脂環式アルキル基は、感放射線性酸発生剤から生成される酸により脱離しうる性質を持つ必要があり、脱離したとき、脱離部分の構造が平面構造を取ることが好ましい。(A)共重合体中の繰返し単位(1)の含有量は、好ましくは60重量%以下、より好ましくは50重量%以下、さらに好ましくは5~45重量%である。繰返し単位(2)を表す式(2)としては、特に、p-ヒドロキシスチレン等由来する単位が好ましい。

【0011】(A)共重合体中の繰返し単位(2)の含有量は、好ましくは30重量%以上、より好ましくは40重量%以上、さらに好ましくは45~90重量%である。(A)共重合体において、繰返し単位(1)および繰返し単位(2)は、それぞれ単独でまたは2種以上が存在することができる。(A)共重合体は、繰返し単位(1)、繰返し単位(2)以外の繰返し単位(以下、「他の繰返し単位」という)を1種以上有することでもできる。

【0012】他の繰返し単位を与える単量体としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-メトキシスチレン、m-メトキシスチレン、p-メトキシスチレン、o-tert-ブトキシスチレン、m-tert-ブトキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン等のビニル芳香族化合物；p-(1-メトキシエトキシ)スチレン、p-(1-エトキシエトキシ)スチレン、p-(1-n-プロポキシエトキシ)スチレン、p-(1-i-プロポキシエトキシ)スチレン、p-(1-n-ブトキシエトキシ)スチレン、p-(1-n-ペンチルオキシエトキシ)スチレン、p-(1-n-ヘキシルオキシエトキシ)スチレン、p-(1-シクロペンチルオキシエトキシ)スチレン、p-(1-シクロヘキシルオキシエトキシ)スチレン、p-(1-ベンジルオキシエトキシ)スチレン、p-{1-(1'-ナフチルメトキシ)エトキシ}スチレン、

【0013】p-(1-メトキシプロポキシ)スチレン、p-(1-エトキシプロポキシ)スチレン、p-(1-n-プロポキシプロポキシ)スチレン、p-(1-i-プロポキシプロポキシ)スチレン、p-(1-n-ブ

トキシプロポキシ)スチレン、p-(1-tert-ブトキシプロポキシ)スチレン、p-(1-n-ペンチルオキシプロポキシ)スチレン、p-(1-n-ヘキシルオキシプロポキシ)スチレン、p-(1-シクロペンチルオキシプロポキシ)スチレン、p-(1-シクロヘキシルオキシプロポキシ)スチレン、p-(1-ベンジルオキシプロポキシ)スチレン、p-{1-(1'-ナフチルメトキシ)プロポキシ}スチレン、p-(1-メトキシブトキシ)スチレン、p-(1-エトキシブトキシ)スチレン、p-(1-n-プロポキシブトキシ)スチレン、p-(1-i-プロポキシブトキシ)スチレン、p-(1-n-ブトキシブトキシ)スチレン、p-(1-tert-ブトキシブトキシ)スチレン、p-(1-n-ペンチルオキシブトキシ)スチレン、p-(1-n-ヘキシルオキシブトキシ)スチレン、p-(1-シクロペンチルオキシブトキシ)スチレン、p-(1-シクロヘキシルオキシブトキシ)スチレン、p-(1-ベンジルオキシブトキシ)スチレン、p-{1-(1'-ナフチルメトキシ)ブトキシ}スチレン、

【0014】p-(1-メトキシ-2-メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-エトキシ-2-メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-n-プロポキシ-2-メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-i-プロポキシ-2-メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-n-ブトキシ-2-メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-tert-ブトキシ-2-メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-n-ペンチルオキシ-2-メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-n-ヘキシルオキシ-2-メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-シクロペンチルオキシ-2-メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-シクロヘキシルオキシ-2-メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-ベンジルオキシ-2-メチルプロポキシ)スチレン、p-{1-(1'-ナフチルメトキシ)-2-メチルプロポキシ}スチレン、

【0015】p-(1-メトキシベンチルオキシ)スチレン、p-(1-エトキシベンチルオキシ)スチレン、p-(1-n-プロポキシベンチルオキシ)スチレン、p-(1-i-プロポキシベンチルオキシ)スチレン、p-(1-n-ブトキシベンチルオキシ)スチレン、p-(1-tert-ブトキシベンチルオキシ)スチレン、p-(1-n-ペンチルオキシベンチルオキシ)スチレン、p-(1-n-ヘキシルオキシベンチルオキシ)スチレン、p-(1-シクロペンチルオキシベンチルオキシ)スチレン、p-(1-シクロヘキシルオキシベンチルオキシ)スチレン、p-(1-ベンジルオキシベンチルオキシ)スチレン、p-{1-(1'-ナフチルメトキシ)ベンチルオキシ}スチレン、

【0016】p-(1-メトキシ-2,2-ジメチルプロポキシ)スチレン、p-(1-エトキシ-2,2-ジメチルプロポキシ)スチレン、p-(1-n-プロポキシ

シー-2,2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p-(1-  
i-プロポキシ-2,2-ジメチルプロポキシ) スチ  
レン、p-(1-n-ブトキシ-2,2-ジメチルプロ  
ポキシ) スチレン、p-(1-t-ブトキシ-2,2-  
ジメチルプロポキシ) スチレン、p-(1-n-ベン  
チルオキシ-2,2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p-  
(1-n-ヘキシルオキシ-2,2-ジメチルプロポ  
キシ) スチレン、p-(1-シクロペンチルオキシ-  
2,2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p-(1-シ  
クロヘキシルオキシ-2,2-ジメチルプロポキシ) ス  
チレン、p-(1-ベンジルオキシ-2,2-ジメチル  
プロポキシ) スチレン、p-{1-(1'-ナフチルメ  
トキシ)-2,2-ジメチルプロポキシ} スチレン、p-  
(1-メチル-1-メトキシエトキシ) スチレン、p-  
(1-メチル-1-エトキシエトキシ) スチレン、p-  
(1-メチル-1-n-プロポキシエトキシ) スチレ  
ン、p-(1-メチル-1-i-プロポキシエトキシ)  
スチレン、p-(1-メチル-1-n-ブトキシエトキ  
シ) スチレン、p-(1-メチル-1-t-ブトキシエ  
トキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-n-ベンチ  
ルオキシエトキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-  
n-ヘキシルオキシエトキシ) スチレン、p-(1-メ  
チル-1-シクロペンチルオキシエトキシ) スチレン、  
p-(1-メチル-1-シクロヘキシルオキシエトキ  
シ) スチレン、p-(1-メチル-1-ベンジルオキシ  
エトキシ) スチレン、p-{1-メチル-1-(1'-  
ナフチルメトキシ) エトキシ} スチレン、  
【0017】p-(1-メチル-1-メトキシプロポキ  
シ) スチレン、p-(1-メチル-1-エトキシプロポ  
キシ) スチレン、p-(1-メチル-1-n-プロポキ  
シプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-i-  
プロポキシプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-  
1-n-ブトキシプロポキシ) スチレン、p-(1-メ  
チル-1-t-ブトキシプロポキシ) スチレン、p-  
(1-メチル-1-n-ベンチルオキシプロポキシ) ス  
チレン、p-(1-メチル-1-n-ヘキシルオキシプロ  
ポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-シクロペ  
ンチルオキシプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル  
-1-シクロヘキシルオキシプロポキシ) スチレン、p-  
(1-メチル-1-ベンジルオキシプロポキシ) スチ  
レン、p-{1-メチル-1-(1'-ナフチルメトキ  
シ) プロポキシ} スチレン、  
【0018】p-(1-メチル-1-メトキシブトキ  
シ) スチレン、p-(1-メチル-1-エトキシブトキ  
シ) スチレン、p-(1-メチル-1-n-プロポキシ  
ブトキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-i-プロ  
ポキシブトキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-n-  
ブトキシブトキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-  
t-ブトキシブトキシ) スチレン、p-(1-メチル  
-1-n-ベンチルオキシブトキシ) スチレン、p-

(1-メチル-1-n-ヘキシルオキシブトキシ) スチ  
レン、p-(1-メチル-1-シクロペンチルオキシブ  
トキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-シクロヘ  
キシルオキシブトキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-  
ベンジルオキシブトキシ) スチレン、p-{1-メチ  
ル-1-(1'-ナフチルメトキシ) ブトキシ} スチレ  
ン、

【0019】p-(1-メチル-1-メトキシ-2-メ  
チルプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-エ  
トキシ-2-メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-  
メチル-1-n-プロポキシ-2-メチルプロポキシ)  
スチレン、p-(1-メチル-1-i-プロポキシ-2-  
メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-  
n-ブトキシ-2-メチルプロポキシ) スチレン、p-  
(1-メチル-1-t-ブトキシ-2-メチルプロポ  
キシ) スチレン、p-(1-メチル-1-n-ベンチル  
オキシ-2-メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-  
メチル-1-n-ヘキシルオキシ-2-メチルプロポキ  
シ) スチレン、p-(1-メチル-1-シクロペンチル  
オキシ-2-メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-  
メチル-1-シクロヘキシルオキシ-2-メチルプロポ  
キシ) スチレン、p-(1-メチル-1-ベンジルオキ  
シ-2-メチルプロポキシ) スチレン、p-{1-メチ  
ル-1-(1'-ナフチルメトキシ)-2-メチルプロ  
ポキシ} スチレン、

【0020】p-(1-メチル-1-メトキシベンチル  
オキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-エトキシベ  
ンチルオキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-n-  
プロポキシベンチルオキシ) スチレン、p-(1-メチ  
ル-1-i-プロポキシベンチルオキシ) スチレン、p-  
(1-メチル-1-n-ブトキシベンチルオキシ) ス  
チレン、p-(1-メチル-1-t-ブトキシベンチル  
オキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-n-ベンチ  
ルオキシベンチルオキシ) スチレン、p-(1-メチル  
-1-n-ヘキシルオキシベンチルオキシ) スチレン、  
p-(1-メチル-1-シクロペンチルオキシベンチル  
オキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-シクロヘキ  
シルオキシベンチルオキシ) スチレン、p-(1-メチ  
ル-1-ベンジルオキシベンチルオキシ) スチレン、p-  
{1-メチル-1-(1'-ナフチルメトキシ) ベン  
チルオキシ} スチレン、

【0021】p-(1-メチル-1-メトキシ-2,2-  
ジメチルプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-  
1-エトキシ-2,2-ジメチルプロポキシ) スチレ  
ン、p-(1-メチル-1-n-プロポキシ-2,2-  
ジメチルプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-  
i-プロポキシ-2,2-ジメチルプロポキシ) スチ  
レン、p-(1-メチル-1-n-ブトキシ-2,2-  
ジメチルプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-  
t-ブトキシ-2,2-ジメチルプロポキシ) スチレ

ン、p-(1-メチル-1-n-ベンチルオキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-n-ヘキシルオキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-シクロベンチルオキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-シクロヘキシルオキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-ベンジルオキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p-{1-メチル-1-(1'-ナフチルメトキシ)-2, 2-ジメチルプロポキシ} スチレン、

【0022】メトキシカルボニルオキシスチレン、エトキシカルボニルオキシスチレン、n-プロピルオキシカルボニルオキシスチレン、i-プロピルオキシカルボニルオキシスチレン、n-ブトキシカルボニルオキシスチレン、i-ブトキシカルボニルオキシスチレン、t-ブトキシカルボニルオキシスチレン、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシスチレン、メトキシカルボニルメトキシスチレン、エトキシカルボニルメトキシスチレン、n-プロピルオキシカルボニルメトキシスチレン、i-プロピルオキシカルボニルメトキシスチレン、n-ブトキシカルボニルメトキシスチレン、i-ブトキシカルボニルメトキシスチレン、t-ブトキシカルボニルメトキシスチレン、シクロヘキシルオキシカルボニルメトキシスチレン、

【0023】(メタ) アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸等の不飽和カルボン酸あるいはそれらの酸無水物類；前記不飽和カルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、n-プロピルエステル、i-プロピルエステル、n-ブチルエステル、i-ブチルエステル、sec-ブチルエステル、t-ブチルエステル、n-アミルエステル、n-ヘキシルエステル、シクロヘキシルエステル、2-ヒドロキシエチルエステル、2-ヒドロキシプロピルエステル、3-ヒドロキシプロピルエステル、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルエステル、ベンジルエステル、イソボロニルエステル、トリシクロデカニルエステル、1-アダマンチルエステル等のエステル類；(メタ) アクリロニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル等の不飽和ニトリル類；

【0024】(メタ) アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等の不飽和アミド類；マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等の不飽和イミド類；ビシクロ

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン(ノルボルネン)、テトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、ジシクロペンタジエン、トリシクロ[5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>]

デセンなどの脂環式骨格を有する化合物；(メタ) アルアルコール等の不飽和アルコール類や、N-ビニルアニリン、ビニルピリジン類、N-ビニル-ε-カプロラクタム、N-ビニルピリドン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルカルバゾール等を挙げることができる。

【0025】これらの単官能性単量体のうち、スチレン、p-tert-ブトキシスチレン、tert-ブチル(メタ) アクリレート、p-(1-メトキシエトキシ) スチレン、p-(1-エトキシエトキシ) スチレン、p-(1-ベンジルオキシエトキシ) スチレン、p-{1-(1'-ナフチルメトキシ) エトキシ} スチレン、p-(1-メチル-1-メトキシエトキシ) スチレン、p-(1-メトキシプロポキシ) スチレン、p-(1-エトキシプロポキシ) スチレン、p-(1-ベンジルオキシプロポキシ) スチレン、p-{1-(1'-ナフチルメトキシ) プロポキシ} スチレン、p-(1-シクロヘキシルオキシエトキシ) スチレン、等が好ましい。(A) 共重合体における他の繰返し単位の含有量は、好ましくは40重量%以下、より好ましくは5~35重量%である。

【0026】また、上記(A) 共重合体は、これら繰返し単位とは別に、他の繰返し単位として分子中に2個以上の重合性不飽和基を有する多官能性単量体を1種以上含有することができる。分子中に2個以上の重合性不飽和基を有する多官能性単量体としては、例えば、2価以上の多価アルコール、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール等の分子中に2個以上の水酸基を有する化合物と(メタ) アクリル酸とのエステル類；エポキシ樹脂に代表される分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物と(メタ) アクリル酸との付加物類；分子中に2個以上のアミノ基を有する化合物と(メタ) アクリル酸との縮合物類等を挙げることができ、具体的には、エチレングリコールジ(メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ) アクリレート、トリメチロールアロパンジ(メタ) アクリレート、トリメチロールアロパントリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ) アクリレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオールジ(メタ) アクリレート、N, N'-メチレンビス(メタ) アクリルアミドのほか、ビスフェノールAのエチレングリコール付加物あるいはプロピルグリコール付加物のジ(メタ) アクリレート等の(ポリ) アルキレングリコール(誘導体) ジ(メタ) アクリレート類、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの(メタ) アクリル酸二

付加物等のエポキシ(メタ)アクリレート類等を挙げることができる。

【0027】これらの多官能性単量体のうち、特に、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸二付加物等が好ましい。他の繰返し単位を与える単量体として、多官能性単量体を用いることにより、(A)共重合体中に適度の架橋構造を導入して、重合体分子鎖の運動性を低下させ、それにより熱変形を抑制して、耐熱性を改良することができる。また、多官能性単量体により導入される架橋構造が酸解離性を有する場合は、直鎖状樹脂の場合や架橋構造が酸解離性をもたない場合と比べて、露光による分子量低下が大きくなり、露光部と未露光部との現像液に対する溶解速度差が増大する結果、解像度をより向上させることもできる。多官能性単量体の(A)共重合体中の含有量は、好ましくは10重量%以下、より好ましくは1~7重量%である。

【0028】(A)共重合体は、例えば下記(イ)~(ハ)等の方法により製造することが出来る。

(イ)アセトキシスチレン類と繰返し単位(1)とを、場合により他の繰返し単位に対応する単量体と共に、例えばラジカル重合開始剤を適宜に選定して、塊状重合、溶液重合、沈殿重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の方法により共重合したのち、塩基性触媒を用いて、共重合体中のアセチル基を選択的に加水分解および/または加溶媒分解して製造する方法。

【0029】(ロ)ト-ブトキシスチレン類と繰返し単位(1)とを、場合により他の繰返し単位に対応する単量体と共に、例えばラジカル重合開始剤を適宜に選定して、塊状重合、溶液重合、沈殿重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の方法により共重合したり、リビングアニオン重合したのち、酸性触媒を用いて、共重合体中のト-ブチル基を全体的にまたは選択的に加水分解および/または加溶媒分解して製造する方法。

【0030】(ハ)繰返し単位(1)と繰返し単位(2)とを、場合により他の繰返し単位に対応する単量体と共に、例えばラジカル重合開始剤を適宜に選定して、塊状重合、溶液重合、沈殿重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の方法によりを製造する方法。

【0031】(A)共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、次のとおりである。多官能性単量体による架橋構造をもたない

(A)共重合体のMwは、好ましくは、1,000~100,000、より好ましくは3,000~40,000

0、さらに好ましくは3,000~30,000である。この場合、共重合体(A)のMwが1,000未満であると、レジストとしての感度および耐熱性が低下する傾向があり、一方100,000を超えると、現像液に対する溶解性が低下する傾向がある。

【0032】多官能性単量体による架橋構造をもたない(A)共重合体のMwとゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算数平均分子量(以下、「Mn」という。)との比(Mw/Mn)は、好ましくは1.0~5.0、より好ましくは1.0~4.0、さらに好ましくは1.0~3.0である。また、多官能性単量体による架橋構造を有する(A)共重合体のMwは、好ましくは3,000~500,000、より好ましくは5,000~400,000、さらに好ましくは8,000~300,000である。この場合、(A)共重合体のMwが3,000未満であると、レジストとしての感度および耐熱性が低下する傾向があり、一方500,000を超えると、レジストとしての現像性を低下させ、現像欠陥を促進する傾向がある。多官能性単量体による架橋構造を有する(A)共重合体のMw/Mnは、好ましくは1.5~20.0、より好ましくは1.5~15.0である。

【0033】(B)感放射線性酸発生剤

本発明において使用される(B)感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤」という。)は、露光により酸を発生する化合物からなる。このような酸発生剤としては、①オニウム塩、②スルホン化合物、③スルホン酸エステル化合物、④スルホンイミド化合物、⑤ジスルフォニルジアゾメタン化合物、⑥ジスルフォニルメタン化合物等を挙げることができる。これらの酸発生剤の例を以下に示す。

【0034】①オニウム塩：オニウム塩としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ヒリジニウム塩等を挙げることができる。オニウム塩化合物の具体例としては、ビス(4-ト-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-ト-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-ト-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロオクタンスルホネート、ビス(4-ト-ブチルフェニル)ヨードニウムビレンスルホネート、ビス(4-ト-ブチルフェニル)ヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ビス(4-ト-ブチルフェニル)ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ビス(4-ト-ブチルフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス(4-ト-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス(4-ト-ブチルフェニル)ヨードニウムオクタンスルホネート、ビス(4-ト-ブチルフェニル)ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベン

ゼンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0035】ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタン  
スルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロ  
メタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフル  
オロオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヒ  
レンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベ  
ンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムp-ートル  
エンスルホネート、ジフェニルヨードニウムベンゼンス  
ルホネート、ジフェニルヨードニウム10-カンファ-  
スルホネート、ジフェニルヨードニウムオクタンスルホ  
ネート、ジフェニルヨードニウム2-トリフルオロメチ  
ルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム4-  
トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル  
ヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0036】ジ(p-トルイル)ヨードニウムノナフル  
オロブタンスルホネート、ジ(p-トルイル)ヨードニ  
ウムトリフルオロメタンスルホネート、ジ(p-トルイ  
ル)ヨードニウムパーフルオロオクタンスルホネート、  
ジ(p-トルイル)ヨードニウムピレンスルホネート、  
ジ(p-トルイル)ヨードニウムドデシルベンゼンスル  
ホネート、ジ(p-トルイル)ヨードニウムp-トルエ  
ンスルホネート、ジ(p-トルイル)ヨードニウムベン  
ゼンスルホネート、ジ(p-トルイル)ヨードニウム1  
0-カンファースルホネート、ジ(p-トルイル)ヨード  
ニウムオクタンスルホネート、ジ(p-トルイル)ヨード  
ニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、  
ジ(p-トルイル)ヨードニウム4-トリフルオロ  
メチルベンゼンスルホネート、ジ(p-トルイル)ヨード  
ニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0037】ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロオクタンスルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウムヒレンスルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウムオクタンスルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0038】p-ニトロフェニル・フェニルヨードニウム  
ムノナフルオロブタンシルホネート、p-ニトロフェニル

ル・フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、*p*-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムパーフルオロオクタンスルホネート、*p*-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムビレンスルホネート、*p*-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、*p*-ニトロフェニル・フェニルヨードニウム*p*-トルエンスルホネート、*p*-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、*p*-ニトロフェニル・フェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、*p*-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムオクタンスルホネート、*p*-ニトロフェニル・フェニルヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、*p*-ニトロフェニル・フェニルヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、*p*-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0039】ジ(m-ニトロフェニル)ヨードニウムノ  
ナフルオロブタンスルホネート、ジ(m-ニトロフェニル)  
ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジ  
(m-ニトロフェニル)ヨードニウムパーフルオロオク  
タンスルホネート、ジ(m-ニトロフェニル)ヨードニ  
ウムビレンスルホネート、ジ(m-ニトロフェニル)ヨ  
ードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジ(m-ニ  
トロフェニル)ヨードニウムp-ートルエンスルホネー  
ト、ジ(m-ニトロフェニル)ヨードニウムベンゼンス  
ルホネート、ジ(m-ニトロフェニル)ヨードニウム1  
0-カンファースルホネート、ジ(m-ニトロフェニ  
ル)ヨードニウムオクタンスルホネート、ジ(m-ニト  
ロフェニル)ヨードニウム2-トリフルオロメチルベン  
ゼンスルホネート、ジ(m-ニトロフェニル)ヨードニ  
ウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ  
(m-ニトロフェニル)ヨードニウムパーフルオロベン  
ゼンスルホネート。

【0040】メトキシフェニル・フェニルヨードニウム  
ノナフルオロブタンスルホネート、メトキシフェニル・  
フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネー  
ト、メトキシフェニル・フェニルヨードニウムパーフル  
オロオクタンスルホネート、メトキシフェニル・フェニ  
ルヨードニウムピレンスルホネート、メトキシフェニル  
・フェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネー  
ト、メトキシフェニル・フェニルヨードニウムp-ートル  
エンスルホネート、メトキシフェニル・フェニルヨード  
ニウムベンゼンスルホネート、メトキシフェニル・フェ  
ニルヨードニウム10-カンファースルホネート、メト  
キシフェニル・フェニルヨードニウムオクタンスルホネ  
ート、メトキシフェニル・フェニルヨードニウム2-トリ  
フルオロメチルベンゼンスルホネート、メトキシフェ  
ニル・フェニルヨードニウム4-トリフルオロメチルベ  
ンゼンスルホネート、メトキシフェニル・フェニルヨード  
ニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0043】ジナフチルヨードニウムノナフルオロブタン  
スルホネート、ジナフチルヨードニウムトリフルオロ  
メタンスルホネート、ジナフチルヨードニウムパーフル  
オロオクタンスルホネート、ジナフチルヨードニウムピ  
レンスルホネート、ジナフチルヨードニウムドデシルベ  
ンゼンスルホネート、ジナフチルヨードニウムp-トル  
エンスルホネート、ジナフチルヨードニウムベンゼンス  
ルホネート、ジナフチルヨードニウム10-カンファ-  
スルホネート、ジナフチルヨードニウムオクタンスルホ  
ネート、ジナフチルヨードニウム2-トリフルオロメチ  
ルベンゼンスルホネート、ジナフチルヨードニウム4-  
トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジナフチル  
ヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0047】4-*tert*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、4-*tert*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-*tert*-ブチルフェニル・ジフェニ



ルスルホニウムパーフルオロオクタンスルホネート、4-  
 - $\epsilon$ -ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムビレン  
 スルホネート、4- $\epsilon$ -ブチルフェニル・ジフェニルス  
 ルホニウムドデシルベンゼンスルホネート、4- $\epsilon$ -ブ  
 チルフェニル・ジフェニルスルホニウムp-トルエン  
 スルホネート、4- $\epsilon$ -ブチルフェニル・ジフェニルス  
 ルホニウムベンゼンスルホネート、4- $\epsilon$ -ブチルフェ  
 ニル・ジフェニルスルホニウム10-カンファースルホネ  
 ート、4- $\epsilon$ -ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウ  
 ムオクタンスルホネート、4- $\epsilon$ -ブチルフェニル・ジ  
 フェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼン  
 スルホネート、4- $\epsilon$ -ブチルフェニル・ジフェニルス  
 ルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネ  
 ート、4- $\epsilon$ -ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム  
 パーフルオロベンゼンスルホネート、

【0048】4- $\epsilon$ -ブチルフェニル・ジフェニルス  
 ルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4- $\epsilon$ -  
 ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフル  
 オロブタンスルホネート、4- $\epsilon$ -ブチルフェニル・ジ  
 フェニルスルホニウムパーフルオロオクタンスルホネ  
 ート、4- $\epsilon$ -ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウ  
 ムビレンスルホネート、4- $\epsilon$ -ブチルフェニル・ジ  
 フェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、4-  
 - $\epsilon$ -ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムベン  
 ゼンスルホネート、4- $\epsilon$ -ブチルフェニル・ジフェ  
 ニルスルホニウム10-カンファースルホネート、4- $\epsilon$ -  
 ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムオクタン  
 スルホネート、4- $\epsilon$ -ブチルフェニル・ジフェニ  
 ルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホ  
 ネート、4- $\epsilon$ -ブチルフェニル・ジフェニルスルホニ  
 ム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-  
 - $\epsilon$ -ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムパー  
 フルオロベンゼンスルホネート、

【0049】4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルス  
 ルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒ  
 ドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフル  
 オロブタンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ジ  
 フェニルスルホニウムパーフルオロオクタンスルホネ  
 ート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウ  
 ムビレンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ジ  
 フェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、4-  
 ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウムベン  
 ゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェ  
 ニルスルホニウム10-カンファースルホネート、4-ヒ  
 ドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウムオクタン  
 スルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニ  
 ルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスル  
 ホネート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスル  
 ホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネ  
 ート、パーフルオロベンゼンスルホネート、

【0050】トリ(p-メトキシフェニル)スルホニウ  
 ムノナフルオロブタンスルホネート、トリ(p-メトキ  
 シフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホ  
 ネート、トリ(p-メトキシフェニル)スルホニウムパー  
 フルオロオクタンスルホネート、トリ(p-メトキシ  
 フェニル)スルホニウムビレンスルホネート、トリ(p-  
 メトキシフェニル)スルホニウムp-トルエンスルホ  
 ネート、トリ(p-メトキシフェニル)スルホニウムベン  
 ゼンスルホネート、トリ(p-メトキシフェニル)ス  
 ルホニウム10-カンファースルホネート、トリ(p-メ  
 トキシフェニル)スルホニウムオクタンスルホネート、  
 トリ(p-メトキシフェニル)スルホニウム2-トリフ  
 ルオロメチルベンゼンスルホネート、トリ(p-メトキ  
 シフェニル)スルホニウム4-トリフルオロメチルベン  
 ゼンスルホネート、トリ(p-メトキシフェニル)ス  
 ルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0051】ジ(メトキシフェニル)・p-トルイルス  
 ルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、ジ(メ  
 トキシフェニル)・p-トルイルスルホニウムトリフル  
 オロメタンスルホネート、ジ(メトキシフェニル)・p-  
 トルイルスルホニウムパーフルオロオクタンスルホネ  
 ート、ジ(メトキシフェニル)・p-トルイルスルホニウ  
 ムビレンスルホネート、ジ(メトキシフェニル)・p-  
 トルイルスルホニウムp-トルエンスルホネート、ジ  
 (メトキシフェニル)・p-トルイルスルホニウムベン  
 ゼンスルホネート、ジ(メトキシフェニル)・p-トル  
 イルスルホニウム10-カンファースルホネート、ジ  
 (メトキシフェニル)・p-トルイルスルホニウムオク  
 タンスルホネート、ジ(メトキシフェニル)・p-トル  
 イルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスル  
 ホネート、ジ(メトキシフェニル)・p-トルイルスル  
 ホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネ  
 ート、ジ(メトキシフェニル)・p-トルイルスルホニウ  
 ムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0052】フェニル・テトラメチレンスルホニウムノ  
 ナフルオロブタンスルホネート、フェニル・テトラメ  
 チレンスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、  
 フェニル・テトラメチレンスルホニウムパーフル  
 オロオクタンスルホネート、フェニル・テトラメチ  
 レンスルホニウムビレンスルホネート、フェニル・テ  
 トラメチレンスルホニウムp-トルエンスルホネート、  
 フェニル・テトラメチレンスルホニウムベンゼン  
 スルホネート、フェニル・テトラメチレンスルホニウ  
 ム10-カンファースルホネート、フェニル・テトラ  
 メチレンスルホニウムオクタンスルホネート、フェ  
 ニル・テトラメチレンスルホニウム2-トリフル  
 オロメチルベンゼンスルホネート、フェニル・テ  
 トラメチレンスルホニウム4-トリフルオロメチル  
 ベンゼンスルホネート、フェニル・テトラメチ  
 レンスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネ  
 ート、

【0053】p-ヒドロキシフェニル・テトラメチレン

スルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、*p*-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、*p*-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムパーフルオロオクタンスルホネート、*p*-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムビレンスルホネート、*p*-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウム*p*-トルエンスルホネート、*p*-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムベンゼンスルホネート、*p*-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウム10-カンファースルホネート、*p*-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムオクタンスルホネート、*p*-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、*p*-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、*p*-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0054】フェニルビフェニレンスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、フェニルビフェニレンスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、フェニルビフェニレンスルホニウムパーフルオロオクタンスルホネート、フェニルビフェニレンスルホニウムビレンスルホネート、フェニルビフェニレンスルホニウム*p*-トルエンスルホネート、フェニルビフェニレンスルホニウムベンゼンスルホネート、フェニルビフェニレンスルホニウム10-カンファースルホネート、フェニルビフェニレンスルホニウムオクタンスルホネート、フェニルビフェニレンスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、フェニルビフェニレンスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、フェニルビフェニレンスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0055】(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムパーフルオロオクタンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムビレンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウム*p*-トルエンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムオクタンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、

ルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0056】4,4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジノナフルオロブタンスルホネート、4,4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドトリフルオロメタンスルホネート、4,4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジパーフルオロオクタンスルホネート、4,4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジビレンスルホネート、4,4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ*p*-トルエンスルホネート、4,4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジベンゼンスルホネート、4,4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ10-カンファースルホネート、4,4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジオクタンスルホネート、4,4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4,4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4,4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジパーフルオロベンゼンスルホネート、等を挙げることができる。

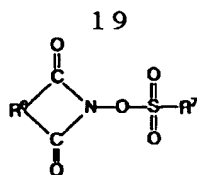
【0057】②スルホン化合物：スルホン化合物としては、例えば、 $\beta$ -ケトスルホン、 $\beta$ -スルホニルスルホンや、これらの $\alpha$ -ジアゾ化合物等を挙げることができる。スルホン化合物の具体例としては、フェナシルフェニルスルホン、メチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホン)メタン、4-トリスフェナシルスルホン等を挙げることができる。

【0058】③スルホン酸エステル化合物：スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。スルホン酸エステル化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリフルオロメタンスルホネート、ピロガロールトリノナフルオロブタンスルホネート、ピロガロールメタンスルホン酸トリエステル、ニトロベンジル-9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、 $\alpha$ -メチロールベンゾイントシレート、 $\alpha$ -メチロールベンゾイントリフルオロメタンスルホネート、 $\alpha$ -メチロールベンゾインドシルスルホネート等を挙げることができる。

【0059】④スルホンイミド化合物：スルホンイミド化合物としては、例えば、下記式(8)

【0060】

【化5】



(式中、R<sup>6</sup>はアルキレン基、アリーレン基、アルコキシレン基等の2価の基を示し、R<sup>7</sup>はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。)で表される化合物を挙げることができる。

【0061】スルホンイミド化合物の具体例としては、  
N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシン  
イミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)  
フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオ  
キシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチ  
ルスルホニルオキシ)ビスクロ〔2.2.1〕ヘプトー5  
-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフル  
オロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ  
〔2.2.1〕ヘプトー5-エン-2,3-ジカルボキシ  
イミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)  
ビスクロ〔2.2.1〕ヘプタン-5,6-オキシ-2,3  
-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスル  
ホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(10-カンファ  
ースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(10-カン  
ファースルホニルオキシ)フタルイミド、N-(10  
-カンファースルホニルオキシ)ジフェニルマレイミ  
ド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ビスク  
ロ〔2.2.1〕ヘプトー5-エン-2,3-ジカルボキ  
シイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)  
-7-オキサビスクロ〔2.2.1〕ヘプトー5-エン-  
2,3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファ  
ースルホニルオキシ)ビスクロ〔2.2.1〕ヘプタン-  
5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(1  
0-カンファースルホニルオキシ)ナフチルイミド、

【0062】N-（オクタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（オクタンスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（オクタンスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（オクタンスルホニルオキシ）ビスクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（オクタンスルホニルオキシ）-7-オキサビスクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（オクタンスルホニルオキシ）ビスクロ [2.2.1] ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-（オクタンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、N-（p-トルエンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（p-トルエンスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（p-トルエンスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（p-トルエンスルホニルオキシ）ビスクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（p-トルエン



スルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ[2.2.1]  
ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(  
(p-トルエンスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.  
1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイ  
ミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)ナフチル  
イミド、

【0063】N—(2—トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N—(2—トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) フタルイミド、  
10 N—(2—トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N—(2—トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ〔2.2.1〕  
ヘプト—5—エン—2,3—ジカルボキシイミド、N—(2—トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)—7—オキサビシクロ〔2.2.1〕ヘプト—5—エン—  
2,3—ジカルボキシイミド、N—(2—トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ〔2.2.  
1〕ヘプタン—5,6—オキシ—2,3—ジカルボキシイミド、N—(2—トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、N—(4—トリフルオロメ  
20 チルベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N—(4—トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) フタルイミド、N—(4—トリフルオロメチルベンゼ  
スルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N—(4—トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシク  
ロ〔2.2.1〕ヘプト—5—エン—2,3—ジカルボク  
シイミド、N—(4—トリフルオロメチルベンゼンスル  
ホニルオキシ)—7—オキサビシクロ〔2.2.1〕ヘプ  
ト—5—エン—2,3—ジカルボキシイミド、N—(4  
30 トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシ  
クロ〔2.2.1〕ヘプタン—5,6—オキシ—2,3—ジ  
カルボキシイミド、N—(4—トリフルオロメチルベン  
ゼンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、

【0064】N-（パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ）ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ）-7-オキサビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ）ビシクロ〔2.2.1〕ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-（パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、

【0065】N-(ナフトレンスルホニルオキシ)スク  
シンイミド、N-(ナフトレンスルホニルオキシ)フタ  
ルイミド、N-(ナフトレンスルホニルオキシ)ジフェ  
ニルマレイミド、N-(ナフトレンスルホニルオキシ)

21

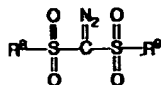
ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ナフタレンスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ナフタレンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ナフタレンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(ノナフルオロブチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(ノナフルオロブチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(ノナフルオロブチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(ノナフルオロブチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロブチルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロブチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロブチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド

【0066】N-(パーフルオロオクタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(パーフルオロオクタンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(パーフルオロオクタンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(パーフルオロオクタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロオクタンスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロオクタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロオクタンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ)ナフチルイミド等を挙げることができる。

【0067】⑤ジアゾメタン化合物：ジアゾメタン化合物としては、例えば、下記式(9)

【0068】

【化6】



(式中、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>は、互いに同一でも異なってもよ

22

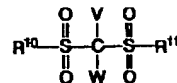
く、アルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1個の基を示す。)で表される化合物を挙げることができる。

【0069】ジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、ビス(p-ト-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-クロロベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1-メチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(3,3-ジメチル-1,5-ジオキサスピロ[5,5]ドデカン-8-スルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,4-ジオキサスピロ[4,5]デカン-7-スルホニル)ジアゾメタン等を挙げることができる。

【0070】⑥ジスルフォニルメタン化合物：ジスルフォニルメタン化合物としては、例えば、下記式(10)

【0071】

【化7】



【0072】〔式中、R<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>は、相互に同一でも異なってもよく、1個の直鎖状もしくは分岐状の脂肪族炭化水素基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基またはヘテロ原子を有する1個の他の有機基を示し、VおよびWは、相互に同一でも異なってもよく、アリール基、水素原子、1個の直鎖状もしくは分岐状の脂肪族炭化水素基またはヘテロ原子を有する1個の他の有機基を示し、かつVおよびWの少なくとも一方がアリール基であるか、あるいはVとWが相互に連結して少なくとも1個の不飽和結合を有する単環または多環を形成しているか、あるいはVとWが相互に連結して式8で表される基を形成している。〕

【0073】

【化8】



【0074】(但し、V' およびW' は相互に同一でも異なってもよく、かつ複数存在するV' およびW' はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示すか、あるいは同一のもしくは異なる

炭素原子に結合したV'とW'が相互に連結して炭素単環構造を形成しており、nは2～10の整数である。）

【0075】前記酸発生剤は、単独でまたは2種以上を一緒に使用することができる。本発明において、酸発生剤の使用量は、(A)共重合体100重量部当り、好ましくは、0.1～20重量部、より好ましくは0.5～15重量部である。

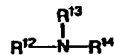
#### 【0076】酸拡散制御剤

本発明においては、さらに、露光により酸発生剤から生じた酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。このような酸拡散制御剤を使用することにより、組成物の貯蔵安定性が向上し、またレジストとして解像度が向上するとともに、PEDの変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

【0077】このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記式(12)

【0078】

【化9】



【0079】〔式中、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は、相互に同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基（アルキル基、アリール基、アラルキル基等の水素原子が、例えば、ヒドロキシ基など、官能基で置換されている場合を含む）を示す。〕

【0080】で表される化合物（以下、「含窒素化合物(I)」という。）、同一分子内に窒素原子を2個有するジアミノ化合物（以下、「含窒素化合物(II)」という。）、窒素原子を3個以上有するジアミノ重合体（以下、「含窒素化合物(III)」という。）、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0081】含窒素化合物(I)としては、例えば、n-ヘキシルアミン、n-ヘプタールアミン、n-オクタールアミン、n-ノニールアミン、n-デシルアミン等のモノアルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプタールアミン、ジ-n-オクタールアミン、ジ-n-ノニールアミン、ジ-n-デシルアミン等のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリー-n-プロピルアミン、トリー-n-ブチルアミン、トリー-n-ペンチルアミン、トリー-n-ヘキシルアミン、トリー-n-ヘプタールアミン、トリー-n-オクタールアミン、トリー-n-ノニールアミン、トリー-n-デシルアミン等のトリアルキルアミン類；アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリ

ン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、1-ナフチルアミン等の芳香族アミン類等を挙げることができる。

【0082】含窒素化合物(II)としては、例えば、エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン等を挙げることができる。含窒素化合物(III)としては、例えば、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

【0083】前記アミド基含有化合物としては、例えば、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、トリブチルチオウレア等を挙げることができる。

【0084】前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、N-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等を挙げることができる。これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物(I)、含窒素複素環化合物等が好ましい。また、含窒素化合物(I)の中では、トリアルキルアミン類が特に好ましく、含窒素

複素環化合物の中では、ヒリジン類が特に好ましい。

【0085】前記酸拡散制御剤は、単独または2種以上を一緒に使用することができる。酸拡散制御剤の配合量は、(A)共重合体100重量部当り、好ましくは15重量部以下、より好ましくは0.001~10重量部、さらに好ましくは0.005~5重量部である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が15重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満では、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

#### 【0086】他の添加剤

本発明の感光放射線性樹脂組成物には、組成物の塗布性やストリーション、レジストとしての現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を配合することができる。このような界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアシルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等を挙げることができ、また市販品としては、例えば、エフトップEF301、EF303、EF352（トーケムプロダクツ社製）、メガファックス F171、F173（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）、KP341（信越化学工業（株）製）、ポリフロNo.75、No.95（共栄社化学（株）製）等を挙げることができる。

【0087】界面活性剤の配合量は、(A)共重合体100重量部当り、好ましくは2重量部以下である。また、本発明の感光放射線性樹脂組成物には、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加させる作用を示し、レジストの見掛けの感度を向上させる効果を有する増感剤を配合することができる。

【0088】好ましい増感剤の例としては、ベンゾフェノン類、ローズベンガル類、アントラセン類等を挙げることができる。増感剤の配合量は、(A)共重合体100重量部当り、通常、50重量部以下である。また、染料および/または顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性をさらに改善することができる。さらに、他の添加剤として、4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等のハレーション防止剤、形状改良剤、保存安定剤、消泡剤等を配合することもできる。

#### 【0089】溶剤

本発明の感光放射線性樹脂組成物は、その使用に際して、全固形分の濃度が、例えば1~50重量%、好ましくは5~40重量%になるように、溶剤に均一に溶解したのち、例えば孔径0.2 $\mu$ m程度のフィルターでろ過することにより、組成物溶液として調製される。

【0090】前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；アロピレングリコールジメチルエーテル、アロピレングリコールジエチルエーテル、アロピレングリコールジ-n-プロピルエーテル、アロピレングリコールジ-n-ブチルエーテル等のアロピレングリコールジアルキルエーテル類；アロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、アロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、アロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、アロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート等のアロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸i-プロピル等の乳酸エステル類；ギ酸n-アミル、ギ酸i-アミル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸n-アミル、酢酸i-アミル、アロピオン酸i-プロピル、アロピオン酸n-ブチル、アロピオン酸i-ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルアロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシアロピオン酸メチル、3-メトキシアロピオン酸エチル、3-エトキシアロピオン酸メチル、3-エトキシアロピオン酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ヒルビン酸メチル、ヒルビン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、メチルアロピルケトン、メチルブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；

γ-ブチロラクチン等のラクトン類を挙げることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を一緒に使用することができる。

#### 【0091】レジストパターンの形成

本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、前述したようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウェハー、アルミニウムで被覆されたウェハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め70℃～160℃程度の温度で加熱処理（以下、「プレベーク」という。）を行ったのち、所定のマスクパターンを介して露光する。その際に使用される放射線としては、酸発生剤の種類に応じて、例えば、ArFエキシマレーザー（波長193nm）やKrFエキシマレーザー（波長248nm）等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線を適宜選択して使用する。また、露光量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、各添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。本発明においては、高精度の微細パターンを安定して形成するために、露光後に、70～160℃の温度で30秒以上加熱処理（以下、「露光後ベーク」という。）を行なうことが好ましい。この場合、露光後ベークの温度が70℃未満では、基板の種類による感度のばらつきが広がるおそれがある。

【0092】その後、アルカリ現像液で10～50℃、10～200秒、好ましくは15～30℃、15～100秒、特に好ましくは20～25℃、15～90秒の条件で現像することにより所定のレジストパターンを形成させる。前記アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、モノー、ジーあるいはトリアルキルアミン類、モノー、ジーあるいはトリアルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、コリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物を、通常、1～10重量%、好ましくは1～5重量%、特に好ましくは1～3重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤を適宜添加することもできる。なお、レジストパターンの形成に際しては、環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、レジスト被膜上に保護膜を設けることもできる。

#### 【0093】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

#### 【0094】実施例1～10および比較例1

表1（但し、部は重量に基づく。）に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径0.2μmのテフロン製メンブレンフィルターでろ過して、組成物溶液を調製した。次いで、各組成物溶液を、シリコンウェハー上に回転塗布したのち、表2に示す温度と時間にて露光前ベーク（PB）を行って、膜厚0.5μmのレジスト被膜を形成した。このレジスト被膜に、（株）ニコン製KrFエキシマレーザー照射装置（商品名NSR-2205EX12A）を用い、KrFエキシマレーザー（波長248nm）をマスクパターンを介し露光量を変えて露光した。露光後、表2に示す温度と時間にて露光後ベーク（PEB）を行った。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像したのち、水で30秒間洗浄し、乾燥して、レジストパターンを形成させた。各実施例および比較例の評価結果を、表3に示す。ここで、MwとMw/Mnの測定および各レジストの評価はレジストの評価は、下記の要領で実施した。

#### 【0095】MwおよびMw/Mn

東ソー（株）製GPCカラム（G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本）を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定した。

#### 【0096】感度

設計線幅0.22μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を形成したとき、1対1の線幅に形成する露光量を、最適露光量とし、この最適露光量で評価した。

#### 解像度

設計線幅0.22μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を形成したとき、最適露光量で露光したときに解像されるレジストパターンの最小寸法（μm）を解像度とした。

#### 【0097】定在波

設計線幅0.22μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を形成したとき、側壁に形成される光の干渉により起るガタツキ（定在波）の山谷間の線幅（Lsw：図1参照）を走査型電子顕微鏡にて測定して、下記基準で評価した。

0.02 ≥ Lsw : 良好

0.02 < Lsw : 不良

#### 【0098】PED安定性

露光直後にPEBを行って現像した場合の最適露光量で露光した試料を、雰囲気中のアンモニア濃度を5ppbに制御したチャンバー内に2時間引き置いたのち、PEBを行い、現像して、設計線幅0.22μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を形成したとき、パターン上部の線幅（Ltop）を走査型電子顕微鏡にて測定して、下記基準で評価した。

$0.22 \times 0.85 < L_{top} < 0.22 \times 1.1$  : 良好

$0.22 \times 0.85 \geq L_{top}$

: 細り不良

$0.22 \times 1.1 \leq L_{top}$

: 太り不良

【0099】各実施例および比較例で用いた各成分は、下記の通りである。

(A) 共重合体

A-1: 4-ヒドロキシスチレン/2-メチル-2-ア  
ダマンチルアクリレートとの共重合体 (共重合比=75  
/25: Mw=14000)

A-2: 4-ヒドロキシスチレン/2-メチル-2-ア  
ダマンチルアクリレート/スチレンとの共重合体 (共重  
合比=75/15/10: Mw=32000)

A-3: 4-ヒドロキシスチレン/2-メチル-2-ア  
ダマンチルアクリレート/p-tert-ブトキシスチレンと  
の共重合体 (共重合比=70/10/20: Mw=15  
000)

A-4: 4-ヒドロキシスチレン/2-メチル-2-ア  
ダマンチルアクリレート/t-ブチルアクリレートとの  
共重合体 (共重合比=70/10/20: Mw=130  
00)

A-5: 4-ヒドロキシスチレン/2-メチル-2-ア  
ダマンチルアクリレート/p-tert-ブトキシスチレン/  
2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオールジアクリレ  
ートとの共重合体 (共重合比=80/5/15/3: M  
w=33000)

A-6: 4-ヒドロキシスチレン/2-メチル-2-ア  
ダマンチルアクリレート/t-ブチルアクリレート/  
2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオールジアクリレ  
ートとの共重合体 (共重合比=80/5/15/3: M  
w=31000)

A-7: 4-ヒドロキシスチレン/2-メチル-2-ア  
ダマンチルアクリレート/4-(1-エトキシエトキ  
シ) スチレンとの共重合体 (共重合比=70/10/2  
0)

\* A-8: 4-ヒドロキシスチレン/スチレン/t-ブ  
チルアクリレートとの共重合体 (共重合比=60/20  
/20: Mw=13000)

【0100】(B) 酸発生剤

B-1: トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタン  
スルホネート

10 B-2: N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)  
ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカ  
ルボキシイミド

B-3: ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム  
10-カンファースルホネート

B-4: ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム  
ノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

B-5: ビス(1,4-ジオキサスピロ[4.5]デカン  
-7-スルホニル)ジアゾメタン

【0101】(C) 酸拡散制御剤

20 C-1: N,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキ  
シプロピル)エチレンジアミン

C-2: 2-フェニルベンズイミダゾール

C-3: トリオクチルアミン

C-4: トリエタノールアミン

C-5: 4-フェニルピリジン

(D) 溶剤

D-1: 乳酸エチル

D-2: エチル-3-エトキシプロピオネート

D-3: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセ

30 テート

D-4: メチルアミルケトン

【0102】

【表1】

\*

	酸解離性基含有樹脂(A) (部)	酸発生剤(B) (部)	酸拡散制御剤(C) (部)	溶剤(D) (部)
実施例1	A-1(100)	B-3(2.2) B-4(2.4)	C-1(0.2)	D-1(400) D-2(150)
実施例2	A-2(100)	B-2(10.0)	C-2(0.1)	D-1(400) D-3(150)
実施例3	A-3(100)	B-3(2.2) B-4(2.4)	C-3(0.3)	D-1(400) D-2(150)
実施例4	A-4(100)	B-1(3.0)	C-3(0.1)	D-1(400) D-4(150)
実施例5	A-5(100)	B-3(2.2) B-4(2.4)	C-1(0.2)	D-1(400) D-2(150)
実施例6	A-5(100)	B-2(10.0)	C-2(0.1)	D-1(400) D-3(150)
実施例7	A-6(100)	B-3(2.2) B-4(2.4)	C-1(0.2)	D-1(400) D-4(150)
実施例8	A-6(100)	B-2(10.0) B-3(2.0)	C-2(0.1)	D-1(400) D-3(150)
実施例9	A-7(100)	B-1(1.0) B-5(7.0)	C-4(0.1) C-5(0.05)	D-1(400) D-4(150)
比較例1	A-8(100)	B-3(2.2) B-4(2.4)	C-1(0.2)	D-1(400) D-2(150)



	P B		露光光源	PEB	
	温度(℃)	時間(秒)		温度(℃)	時間(秒)
実施例1	140	90	KrF エキシマレーザー(*)	130	90
実施例2	130	90	同上	110	90
実施例3	120	90	同上	130	60
実施例4	140	90	同上	140	90
実施例5	140	60	同上	140	90
実施例6	130	60	同上	130	90
実施例7	130	90	同上	130	90
実施例8	130	90	同上	90	90
実施例9	90	90	同上	110	90
比較例1	140	90	同上	140	90

(\*) (株)ニコン製KrFエキシマステッパー NSR-2205EX12A (NA=0.55)を使用

【0104】

\* \* 【表3】

	露度	解像度 ( $\mu\text{m}$ )	定在波の影響	PED安定性
実施例1	28mJ/cm <sup>2</sup>	0.20	良好	良好
実施例2	31mJ/cm <sup>2</sup>	0.18	良好	良好
実施例3	33mJ/cm <sup>2</sup>	0.20	良好	良好
実施例4	27mJ/cm <sup>2</sup>	0.18	良好	良好
実施例5	29mJ/cm <sup>2</sup>	0.18	良好	良好
実施例6	30mJ/cm <sup>2</sup>	0.18	良好	良好
実施例7	29mJ/cm <sup>2</sup>	0.18	良好	良好
実施例8	32mJ/cm <sup>2</sup>	0.18	良好	良好
実施例9	28mJ/cm <sup>2</sup>	0.18	良好	良好
比較例1	36mJ/cm <sup>2</sup>	0.22	不良	太り不良

【0105】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、PEDによりレジストパターンが線幅の変化を生じたりT型形状になったりすることがなく、且つ基板からの反射による定在波の影響を受けずに、その為に超微細なパターンサイズにおいても適用可能となる優れた化学増幅型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供する。

したがって、本発明の感放射線性樹脂組成物は、今後さ※40

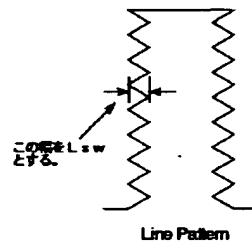
※らに微細化が進行すると予想される半導体デバイス用の化学増幅型レジストとして極めて好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ライン・アンド・スペースパターンの側壁に形成される光の干渉により起るガタツキの山谷間の線幅を示す模式図。

【図1】

図 1



## フロントページの続き

(72)発明者 塩谷 健夫

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72)発明者 下川 努

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AB16 AC04

AC08 AD03 BE07 BE10 BF14

BF15 CB14 CB52 FA12 FA17

4J002 BC121 BG031 EB116 EN136

EQ016 EU046 EV216 EV246

EV256 EV296 EW176 GP03